

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-087989

(43)Date of publication of application : 01.06.1982

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
D21H 5/00

(21)Application number : 55-164976

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 21.11.1980

(72)Inventor : MURAKAMI MUTSUAKI
NAITO HIROYUKI

(54) INK JET RECORDING PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an ink jet recording paper which can improve light resistance of a recorded matter irrespective of the type of the paper, by adding an antioxidant.

CONSTITUTION: An objective recording paper is obtained by coating on wood-free paper (A) an antioxidant (e.g.: hydroquinone or p-t-butylphenol), preferably with (B) a PVA binder, a surface sizing agent such as white filler (e.g.: calcium carbonate) and a coating binder. The amount of component A is preferably 0.1W 10% of the coating material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-87989

⑪ Int. Cl.³
B 41 M 5/00
D 21 H 5/00

識別記号

庁内整理番号
6906-2H
7921-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ インクジェット記録用紙

⑮ 特 願 昭55-164976
⑯ 出 願 昭55(1980)11月21日
⑰ 発 明 者 村上睦明
川崎市多摩区東三田3丁目10番
1号松下技研株式会社内

⑱ 発 明 者 内藤宏之
川崎市多摩区三田東3丁目10番
1号松下技研株式会社内
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社
門真市大字門真1006番地
⑳ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

インクジェット記録用紙

2、特許請求の範囲

- (1) 少なくとも酸化防止剤を含むことを特徴とするインクジェット記録用紙。
- (2) 表面サイジング剤または塗布用バインダー剤として水溶性高分子を含むとともに、表面層に少なくとも酸化防止剤を含有させたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用紙。

3、発明の詳細な説明

本発明はインクジェット記録用の記録用紙に関するもので、記録物の耐光性を向上させる事を目的とする。

インクジェット方式による記録は、騒音が少ない事、カラー化が容易である事、高速記録が可能である事、普通紙が使用出来る事、等の理由から近年注目を集めファクシミリ等への応用が広がつつある。一般にインクジェット記録方式使用

される記録紙は普通紙で良いとされているが、それは広く世の中に使用されている一般紙がすべて使用出来ると言う意味ではなく、よりすぐれた記録物を得るためには、紙自身がいくつかの条件を具備している事が必要である。その条件としては次の様なものを上げる事が出来る。

- (1) インクの吸収性にすぐれており、紙面上に付着したインキドットを速やかに紙の内部に吸収出来ること。
- (2) 紙面上でのインキドットの広がりを抑える事が出来ること。
- (3) 記録物が十分な耐光性を有すること。

以上、述べた様な条件を有するインクジェット用記録用紙に關しては、特開昭62-74340号公報がありここには「坪量(g/m^2)に対する透気度(me)の比(透気度/坪量)が0.3以下であり、しかも、インキジェット記録用の水性インキ0.004 mlを滴下せしめた際のインキの吸収時間が2秒以上60秒以下の範囲にある事を特徴とするインキジェット記録用紙」がまた、特開昭62

3
-53012号公報には「それ自体公知の湿潤紙力増強剤を内添して得られたステキヒトサイズ度1秒以下の抄紙原紙に、塗工紙製造用の塗料を塗工する事によってステキヒトサイズ度3秒以下の表面塗工紙とする事を特徴とする記録用紙の製造方法」が記載されている。これらの中には表面サイズ剤として、酸化デンプン、PVA、ガラクトマンナンガム、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、マレイン-マレイン酸コポリマー-CMOその他のセルロース誘導体、カゼイン、大豆蛋白等が添加サイズ剤あるいは疎水性物質又はラテックスとして、ロジン及びその誘導体、石油樹脂、フタル酸、マレイン酸及びその誘導体、ワックス、合成樹脂、脂肪酸、アルキルケテンダイマー、顔料、填料として、カオリン、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、サチン白、酸化チタン、尿素-ホルマリン系有機填料が記載されている。また、特開昭53-49113号公報には尿素-ホルマリン樹脂を含む木材パルプ抄製シートに水溶性高分子を含浸させる事を特徴とする記録用紙

5
エーテル化デンプン、ゼラチン、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、SBRラテックスが記載されている。

しかしながらこれらの発明は、主として最初に述べたインクジェット記録紙の具備すべき条件のうち(1)、(2)を満足するためのものであって、記録物の耐光性を向上させるための手段は記載されていない。耐光性を向上させるための最も一般的な方法はインクに使用される染料として耐光性のすぐれた染料を使用する事である。しかしながらインクジェットに使用されるインクには、インクジェットノズルに目詰りを生じない事、あざやかな色調を有する事、等の条件が要求されるので、必ずしも耐光性にすぐれた染料を選択する事が出来ないのが現状である。

そこで本発明者は何種類かのインクジェット用インキを使用し、表面サイジング剤又は塗布用バインダとして水溶性高分子を用いたインクジェット記録用紙に記録を行ない、記録物の耐光性の測

が記録されている。

また、特開昭55-5830号公報には「支持体およびその表面に設けられたインク吸収層から成り、不透明度が85.0乃至97.5%、インク吸収層の吸収性が1.5乃至18.0ミリメートル/分である事を特徴とするインクジェット記録用シート」が、特開昭55-11829号公報には「下記の要件1乃至4を具備するインクジェット記録用シート。(1)2層以上の層構成を有する事、(2)不透明度が85.0乃至97.5%である事、(3)最表層の厚味が1.0乃至16.0ミクロンである事、(4)最表層のインク吸収性が1.5乃至5.5ミリメートル/分であり、第2層のインク吸収性が5.5乃至60.0ミリメートル/分である事」が記載されている。そして、これらの中にはインク吸収層を形成する白色顔料として、クレー、タルク、けいそう土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、サチンホワイト、けい酸アルミニウム、リトボンが、またバインダー樹脂として、酸化デンプン、

6
定、退光機構の解明、耐光防止のための手法に関する研究を行なった。その結果、記録物の耐光性は染料によってそれぞれ異なるけれど、いずれも溶液状態の染料の耐光性よりも劣る事、退光は主として空気中の酸素と光による光酸化反応によって生ずる事、耐光性の向上のためには酸化防止剤が有効である事を見つけ出した。

耐光性の測定はキセノンフュードメーター(スガ試験機(株)社製、25KW、空冷)を用いて、JIS, L0843-71に準拠して行なった。照射エネルギーは464 J/cm²・Hrであり、平均的太陽光の9.6倍、蛍光灯の380倍のエネルギーを有している。

インクジェットによる記録はノズル径40 μmのオンデマンド型ヘッドを使用し、200Vの電圧を印加して行なった。6本/cmで記録を行なった場合単位面積あたりの吐出量は7.9×10⁻⁴α/cmであった。

記録紙としてはポリビニルアルコール、酸化デンプン/ポリビニルアルコール(30/70)、

ポリビニルアルコール／ポリビニルピロリドン
(40/60)の3種類をバインダーとして選択し、白色填料として炭酸カルシウム(バインダーとの比率1:1)をもちいて40g/m²の量を市販の上質紙に塗布したものを作成した。それぞれを便宜上記録紙A, B, Cと名づける事にする。又バインダー中に各種の酸化防止剤を表面塗布剤とともに溶解させ表面塗布した各種記録紙を作成した。

以下に実施例を示しながら本発明の効果について説明する。

〔実施例 1〕

水79%, エチレングリコール20%, C.I Basic Violet 10、1%より成るマゼンタインキを使用して酸化防止剤0.5g/m²を添加した記録紙に記録を行ないキセノンフエードメーターで一定時間照射後、反射濃度の変化を測定した。その結果を表1に示す。

A	メチルヒドロキノ	0.92	0.85	0.92
"	2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル	0.87	0.53	0.81
"	ペンゾトリアゾール	0.94	0.43	0.48
"	ジフェニルアミン	0.94	0.73	0.78
"	1,1'-ジフェニル-2,2'-ビクリルヒドラジン	1.01	0.84	0.83
"	ビロガロール	0.94	0.84	0.89
B	なし	0.97	0.42	0.43
"	ハイドロキノ	0.99	0.97	0.98
"	ヒドロキノンジメチルエーテル	1.00	0.69	0.69

記録紙	酸化防止剤	反 射 濃 度 (O.D.)		
		照射時間 0時間	照射時間 12時間	照射時間 OD(12時間) OD(0時間)
A	なし	0.93	0.41	0.44
"	ハイドロキノ	0.95	0.95	1.00
"	ヒドロキノンジメチルエーテル	0.97	0.70	0.72
"	ブチルヒドロキシアニソール	0.93	0.82	0.88
"	p-ter-ブチルフェノール	0.97	0.65	0.67
"	p-ter-ブチルカテコール	0.97	0.97	1.00
"	2,6-ジterブチルフェノール	1.00	0.98	0.98
"	2,6-ジterブチル-p-クレゾール	0.99	0.57	0.57

B	ブチルヒドロキシアニソール	0.99	0.84	0.85
"	p-ter-ブチルフェノール	1.04	0.75	0.72
"	p-ter-ブチルカテコール	1.07	1.03	0.96
"	2,6-ジterブチルフェノール	1.05	1.03	0.98
"	2,6-ジterブチル-p-クレゾール	1.06	0.66	0.62
"	メチルヒドロキノ	0.98	0.95	0.97
"	2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル	0.89	0.64	0.72
"	ペンゾトリアゾール	1.03	0.49	0.48
"	ジフェニルアミン	1.01	0.81	0.80

B	1-1ジフェニル-2-ピリルピドラジン	1.09	0.93	0.85
"	ピロガロール	1.00	0.91	0.91
C	なし	0.88	0.35	0.40
"	ハイドロキノロン	0.92	0.80	0.98
"	ヒドロキノリンジメチルエーテル	0.96	0.69	0.72
"	ブチルヒドロキシアニソール	0.91	0.80	0.88
"	p-ter. ブチルフェノール	0.95	0.60	0.63
"	p-ter. ブチルカチコール	0.90	0.89	0.99
"	2,6-ジterブチルフェノール	0.97	0.95	0.98

C	2,6-ジterブチルp-クレゾール	0.97	0.47	0.48
"	メチルヒドロキノリン	0.90	0.75	0.83
"	2,2'-アノビス・イソブチロニトリル	0.81	0.49	0.53
"	ペンゾトリアノール	0.91	0.38	0.42
"	ジフェニルアミン	0.88	0.50	0.67
"	1-1ジフェニル-2-ピリルピドラジン	0.97	0.76	0.78
"	ピロガロール	0.91	0.81	0.89

13

これらの結果はいずれの記録紙においても酸化防止剤の添加によって耐光性が著しく向上する事を示している。その効果の大きさはまちまちであるがハイドロキノロン、p-terブチルカチコール、2,6-ジterブチルフェノール、メチルヒドロキノロン等はこのような系では特に耐光性向上にすぐれた効果がある事が分った。

実施例に示した以外の酸化防止剤としては、スチレン化フェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、アルキルチオジプロピオネート類、2-メルカプトンベンズイミダゾール、N-n-ブチル-p-アミノフェノール、フェニレンジアミン類、 α -ナフチルアミン、N-フェニル- α -メチルアミン、N,N-ジサリチリデン-1,2-プロピレンジアミン、フェノチアジン、トリス(ノニルフェニル)

14

ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4,4'-ヒドロキシフェニルホスフェート、ジチオカルバミン酸塩、キサントゲン酸塩、ジヒドロキノリン誘導体、メルカプトベンズイミダゾール類、クエン酸モノイソプロピル、プロトカチキユ酸エチル、没食子酸アルキルエステル、ノルジヒドログアヤレチク酸、エリソルビン酸、等が有効に使用出来る。

〔実施例 2〕

水77~78%、エチレングリコール20%、各種染料1~3%より成る各種のインクを使用して、酸化防止剤としてメチルヒドロキノロン0.6%を添加した記録紙Dに記録を行ない、実施例1と同様の方法でその耐光性を測定した。記録紙のメチルヒドロキノロン以外の組成は記録紙Aと同じである。その結果を表2に示す。染料の種類によって酸化防止剤の耐光性に及ぼす効果の大きさには相異がみとめられるが、いずれも良い効果がある事が分る。したがって酸化防止剤添加により耐光性を向上させると言う手法は広く各種の染料に

応用出来る事が分る。

表 2

記録紙	染料	料	反 射 濃 度 (C.D.)		
			照射時間 0時間	照射時間 12時間	OD(12時間) OD(0時間)
D	C.I Basic	バイオレット14	0.95	0.90	0.95
A	"	"	0.97	0.37	0.38
D	C.I. Basic	ブルー-3	0.79	0.73	0.92
A	"	"	0.79	0.46	0.58
D	C.I Basic	イエロー11	0.53	0.51	0.97
A	"	"	0.57	0.39	0.69
D	C.I Basic	レッド4	0.78	0.69	0.89
A	"	"	0.79	0.35	0.44
D	C.I Basic	レッド13	0.77	0.75	0.97
A	"	"	0.78	0.56	0.72
D	C.I Acid	イエロー17	0.57	0.52	0.92
A	"	"	0.51	0.21	0.81
D	C.I Acid	オレンジ7	0.61	0.47	0.77
A	"	"	0.63	0.43	0.69
D	C.I Acid	レッド88	0.82	0.67	0.70
A	"	"	0.80	0.38	0.47

1.7

以上、実施例1, 2で示した様に酸化防止剤の添加により記録物の耐光性を向上させる事が出来る。酸化防止剤の添加量はその種類によって異なるが一般には表面塗布タイプの記録紙の場合、塗布料(バインダ、増料など)の10%以下の量である事が必要である。10%をこえると記録特性に悪い影響が現われる。酸化防止剤の下限量としては塗布材の0.1%以上が必要である。

実施例1より明らかな様に酸化防止剤の耐光性向上効果は紙の種類によらないので、一般の記録紙を酸化防止剤を溶解した溶液中にディップして塗布する事によって同様の良い効果を得る事が出来る。

又、同じ理由によって紙成分の一部として内添する事によっても良い効果を得る事が出来る。

実施例3, 4ではその様な例について示す。

〔実施例 3〕

市販の比較的吸水性の良い上質紙に実施例1で使用したと同一のC.I Basic バイオレット10よりなるインクを使用してインクジェットによる

1.8

記録を行ない。記録後に各種の酸化防止剤(2重量%)を溶解したアセトン溶液中に記録物を2秒間ディップした。乾燥後、記録物の耐光性をキセノンフェードメーターで測定した。結果を表3に示す。

D	C.I Acid	バイオレット49	0.89	0.53	0.59
A	"	"	0.92	0.32	0.35
D	C.I Acid	ブルー-7	0.78	0.72	0.92
A	"	"	0.81	0.72	0.88
D	C.I Acid	ブラック2	1.02	0.98	0.96
A	"	"	1.00	0.83	0.83
D	C.I Acid	ブラック31	0.95	0.93	0.98
A	"	"	0.94	0.86	0.91
D	C.I Direct	イエロー50	0.49	0.39	0.79
A	"	"	0.48	0.34	0.71
D	C.I Direct	レッド80	0.73	0.67	0.78
A	"	"	0.71	0.47	0.66
D	C.I Direct	ブルー-1	0.72	0.27	0.37
A	"	"	0.78	0.22	0.28
D	C.I Direct	ブルー-249	0.77	0.44	0.57
A	"	"	0.74	0.23	0.31
D	C.I Direct	ブラック62	0.99	0.90	0.91
A	"	"	0.99	0.84	0.85

特開昭57- 87989(6)

表3の結果より明らかな様にディップ法によっても、表面塗工法と同様の耐光性の向上効果が得られる事が分る。

〔実施例 4〕

原料パルプとしてフリーネス (G.S.F.) 400 のLBKPを使用し、填料としてタルクをパルプ固形分に対して10重量%, 湿潤紙力増強剤を同じく0.2重量%, さらに各種酸化防止剤0.6重量%を内添せしめ、坪量50 g/m²で常法により抄紙して試作紙を作成した。

上記試作紙に実施例3と同じインクをもちいて記録しその耐光性を測定した。結果を表4に示す。この結果から明らかな様に酸化防止剤の内添によっても、耐光性の向上効果がある事が分る。

表 3

酸 化 防 止 剤	反 射 濃 度 (O.D.)	
	照射時間 0時間	照射時間 12時間 O.D.(12時間) O.D.(0時間)
な し	0.91	0.38 0.42
ハイドロキノン	0.91	0.89 0.98
p-ter-ブチルカルチコロール	0.93	0.92 0.99
2,6-ジ-ter-ブチルフェノール	0.93	0.90 0.97
メチルヒドロキノン	0.88	0.86 0.98
ブチルヒドロキシアニソール	0.85	0.83 0.94
ジフェニルアミン	0.90	0.79 0.88
ビロガロール	0.89	0.80 0.90

2.1

表 4

酸 化 防 止 剤	反 射 濃 度 (O.D.)	
	照射時間 0時間	照射時間 12時間 O.D.(12時間) O.D.(0時間)
な し	0.85	0.38 0.45
ハイドロキノン	0.86	0.81 0.94
p-ter-ブチルカルチコロール	0.89	0.83 0.93
2,6-ジ-ter-ブチルフェノール	0.90	0.83 0.92
メチルヒドロキノン	0.85	0.80 0.94
ブチルヒドロキシアニソール	0.84	0.79 0.94
ジフェニルアミン	0.88	0.75 0.85
ビロガロール	0.83	0.79 0.95

2.2

以上のように本発明は酸化防止剤を含有する事を特徴とするインクジェット記録用紙であり、酸化防止剤の含有により耐光性にすぐれた記録物を得ることができる。

代理人の氏名 井理士 中 尾 敏 男 ほか1名

昭 60 7.24 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 55 年特許願第 164976 号 (特開 昭
57- 87989 号, 昭和 57 年 6 月 1 日
発行 公開特許公報 57- 880 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 2 (4)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
B41M 5/00		577-1-2H
D21H 5/00		7921-4L

手続補正書

昭和 60 年 4 月 26 日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和 55 年 特 許 願 第 1 6 4 9 7 6 号

2 発明の名称

インクジェット記録用紙

方式

審査

3 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名 称 (582) 松下電器産業株式会社
代 表 者 山 下 俊 彦

4 代 理 人

〒 571
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男

(ほか 1 名)

(国務省 特許庁 (東京) 437-1121 東京法務分室)

5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6、補正の内容

明細書第3頁第17行目の「有機機料」を「有
機機料」と補正します。